

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-208808

(43)公開日 平成5年(1993)8月20日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 1 B 33/18	Z	7038-4G		
A 6 1 K 7/16		7252-4C		

審査請求 未請求 請求項の数10(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4-289432

(22)出願日 平成4年(1992)10月2日

(31)優先権主張番号 9 1 3 0 9 0 4 7, 8

(32)優先日 1991年10月2日

(33)優先権主張国 イギリス(GB)

(71)出願人 591007000

ジョセフ・クロスフィールド・アンド・サ
ンズ・リミテッド

JOSEPH CROSFIELD &
SONS LIMITED

イギリス国、ダブリュエイ5・1エイビ
ー、ウォーリントン、バンク・クエイ
(番地なし)

(72)発明者 イアン・バトリック・マッコーン

英国、エル19・3キューゼット、リバプー
ル、エイグバース、アレスフォード・ロー
ド 23

(74)代理人 弁理士 山崎 行造 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シリカ

(57)【要約】

【目的】 透明性歯磨き中において研磨剤として使用するのに適する非品質シリカを析出法によって製造する。

【構成】 本発明のシリカは、約 100乃至 450m²/g の BET表面積、5ミクロン乃至15ミクロンの範囲の重量平均粒度、16乃至26の範囲のプラスチック磨耗値、2nm乃至12nmの範囲の平均細孔直径、1.430乃至1.433の屈折率範囲において少なくとも約70%の透過率、及び70乃至 130cm³/100gの範囲の油吸収度で特徴づけられる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 i) 約 100乃至 450 m^2 / g の BET 表面積、
 ii) 5 ミクロン乃至15ミクロンの範囲の重量平均粒度
 (ただし、重量粒度分布の10%未満が20ミクロンより大であること)、
 iii) 16乃至26の範囲のプラスチック磨耗値、
 iv) 2nm乃至12nmの範囲の平均細孔直径、
 v) 1.430乃至1.433 の屈折率範囲において少なくとも約70%の透過率、及び
 vi) 70乃至 130 cm^3 / 100gの範囲の油吸収度、
 を有する非晶質シリカ。

【請求項2】 プラスチック磨耗値が少なくとも20である、請求項1の非晶質シリカ。

【請求項3】 プラスチック磨耗値が24までである、請求項1又は2の非晶質シリカ。

【請求項4】 油吸収度が少なくとも 115 cm^3 / 100gである、請求項1乃至3のいずれか1請求項の非晶質シリカ。

【請求項5】 油吸収度が 140 cm^3 / 100gまでである、請求項1乃至4のいずれか1請求項の非晶質シリカ。

【請求項6】 1100℃で焼成した後、相がアルファークリストバル石の結晶構造を有する、請求項1乃至5のいずれか1請求項の非晶質シリカ。

【請求項7】 水分含有率が約25%w/w 未満である、請求項1乃至6のいずれか1請求項の非晶質シリカ。

【請求項8】 水分含有率が約15%w/w 未満である、請求項7の非晶質シリカ。

【請求項9】 重量平均粒度が約12ミクロン以下である、請求項1乃至8のいずれか1請求項の非晶質シリカ。

【請求項10】 請求項1乃至9のいずれか1請求項の非晶質沈降シリカを約5乃至約50重量%、好ましくは約30重量%まで含む、練り歯磨き組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】。

【産業上の利用分野】本発明は、合成非晶質シリカに関し、特に、沈降シリカの、例えば、透明練り歯磨き組成物中の研磨剤としての用途に関する。

【0002】

【従来の技術】練り歯磨き組成物は文献中で十分に特徴付けられており、多くの組成物が特許明細書及びその他の文献中で開示されている。練り歯磨き組成物は多くの特定の成分、例えば、研磨剤、弗化物源、結合剤、防腐剤、保湿剤、歯垢防止剤、着色剤、水、風味剤、及びその他の選択的成分を含む。これらの成分の中で、研磨剤は、歯そのものを過剰に磨耗にさらすことなく、適度な洗浄と歯垢の除去を与えることを要求される。典型的には、練り歯磨き組成物は約5乃至約50重量%、好ましくは約30重量%まで、の研磨剤を含む。通常使用される研

磨剤はアルミナ、炭酸カルシウム、及び磷酸カルシウムである。より最近になって、合成シリカが、その効率的な洗浄性、その他の成分との相溶性、及び物理的特性の故に、使用されている。透明練り歯磨き組成物中で使用するシリカの重要な特性は見掛けの屈折率であり、選択された水/保湿剤系においてこの値が低ければ低いほど、その透明練り歯磨き中でより多くの水が使用できる。例えばソルビトールのような、より高価な保湿剤を水で置換することはかなりのコストの節約になる。

10 【0003】本発明者らは、非晶質シリカの見掛けの屈折率がシリカの製造中の処理条件を注意深く選択することによって調節できることを示した。これらの条件を変化させることによって、非晶質シリカ中に存在する全体的細孔サイズ分布の基本的特徴を変化させ、これは次いで見掛けの屈折率を決定する。

【0004】より詳細に述べると、水を優先的に吸着できる超マイクロ細孔 (0.7 nm未満) の程度が、シリカを保湿剤/水系と接触させた時、主要な役割を果たすと考えられる。超マイクロ細孔は窒素分子を除外するのに十分なほど小さい細孔として分類されてきた【キャラクターゼーション・オブ・ポーラス・ソリッドズ (Characterization of Porous Solids) : キャラクターゼーション・オブ・ポーラス・ソリッドズ II のアン・イントロダクトリー・サーベイ (An Introductory Survey) ケネス・エス・ダブリュー・シング (Kenneth SW Sing)、1991年、エルゼビアー・サイエンス・パブリッシャーズ (Elsevier Science Publishers)、アムステルダム】。

【0005】低から中程度の構造を有する練り歯磨きの研磨剤として有用な沈降シリカの例は、英国特許第 148 2354号及び第 1482355号【フーバー (Huber)】、欧州特許出願 0227334及び 0236070【ユニリーバー (unilever)】、欧州特許出願 0143848及び 0139754【タキ (Taki)】に見出だすことができる。英国特許第 1482354号及び第 1482355号には、一般的な練り歯磨き中で使用するためのシリカが開示されているが、透明練り歯磨き中での使用については開示されていない。欧州特許出願0227 334及び 0236070には、透明練り歯磨き中に配合するのに適さないシリカが記載されている。

【0006】欧州特許出願 0143848及び 0139754には、透明練り歯磨き中で使用可能なテクスチャーと見掛けの屈折率を有するシリカが記載されている。これらの特許には、1.455 乃至 1.47 の範囲の見掛けの屈折率 (apparent refractive index) を有する非晶質シリカの製造方法が開示されており、これは1100℃での焼成において、特定の範囲のBET 表面積を有する、X線に対して非晶質である相を与える。欧州特許出願 0143848は 270~ 500 m^2 / g の BET 表面積を開示しており、欧州特許出願 0 139754は 5~60 m^2 / g の BET 表面積を開示している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の非晶質沈降シ

リカは、高水準の研磨性と、歯磨き組成物に配合されたときの低い見掛けの屈折率における良好な透明性を結合させる、新規な範囲の特性を提供する。本発明のシリカによって得られる研磨性の水準は、そのシリカが有する、油の吸着性と多孔性の測定で定義される高程度の構造の開放性の点から見て異常に高い。特に、低い見掛けの屈折率における良好な歯磨きの透明性と結び付けられた、そのような高水準の研磨性は、従来は、沈降シリカを使用することによっては得られなかった。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明のシリカは、比較的低い粒度（即ち、5〜10ミクロン）であっても、そして粗い粒子、特に30 μ mより大きいもの、を除外するように綿密に粒度分布を調節したときにも、高水準の研磨性を提供できる。より高いパーセンテージの粒子が20ミクロンを越えるように粒度分布を広げることによって非晶質シリカの研磨性を大きくできることは認められているが、このような材料は練り歯磨き中に配合されたとき許容できない口当たりを生じる可能性がある。

【0009】シリカは低濃度のカチオン、例えばカルシウム及びマグネシウムを使用して、脱イオン水を使用して濾過ケーキを洗浄して、乾燥生成物が、その後弗化物イオンを含む練り歯磨きに配合されたとき、優れた安定性を示すようにすることによって、調製できる。

【0010】一般に、高水準の開放性とより広い細孔を含むシリカの細孔構造の窒素吸着技術による特徴付けにはあまり意味がない。なぜなら、そのような技術は約60nmまでの直径の細孔、即ち、マイクロ細孔(micropore)

(2nmまで)とメソ細孔(meso-pore) (2〜50nm)にのみ有用だからである。そのような材料中に存在する全範囲の多孔性を測定するためには、例えば、油吸着又は水銀ポロシメトリーのような別の方法を使用することが必要である。本発明の生成物は60nmを越える細孔構造、即ち、マクロ細孔(macropore)をかなり有しているの、そのような技術によって定義することが必要である。

【0011】非晶質シリカにおいて同様に重要なことは、マイクロ細孔(2nm未満の直径)及び特に窒素吸着測定によって検知できない超マイクロ細孔(0.7nm未満の直径)の存在である。この範囲の細孔が細孔サイズ分布のどの程度を占めるかは、非晶質シリカが保湿剤/水系と接触したときのその見掛けの屈折率のシフトによって示される。ヘリウムに対する非晶質シリカの密度が超マイクロ細孔の存在に対する洞察を与えると仮定されており、これらの測定がシリカをさらに特徴付けるために利用されてきた。

【0012】本発明は、i)約100乃至450m²/gのBET表面積、ii)5ミクロン乃至15ミクロンの重量平均粒度(ただし、重量粒度分布の10%未満が20ミクロンより大、そして好ましくは5%未満が25ミクロンより大であること)、iii)約16から、好ましくは約20から約26ま

で、好ましくは約24までの範囲のプラスチック磨耗値(plastics abrasion value)、iv)約2nm、好ましくは3nmから約12nm、好ましくは9nmまでの平均細孔直径、v)1.430乃至1.433の屈折率範囲において少なくとも約70%の透過率、及びvi)70乃至130cm³/100gの範囲の油吸収度を有する非晶質シリカ、好ましくは沈降シリカを提供する。

【0013】1100℃で焼成後、本発明のシリカはアルファークリストバル石の結晶構造を有した。

10 【0014】これらのプラスチック磨耗値は、平均(mean)117(PAV16)乃至平均195(PAV26)、平均179(PAV24)、平均148(PAV20)の放射性歯質磨耗(RadioactiveDentineAbrasion)(RDA)値に相当する。これらは、7.5乃至31の範囲のPAVを有する15のシリカに関するPAVとRDAとの間の、0.91の相関係数(99%の信頼性)を有する相関から得られた。

【0015】通常、シリカの水分含有率は約25%w/w未満であり、約15%w/w未満であるのが好ましい。

20 【0016】本発明の透明練り歯磨き組成物は、約5乃至約50重量%、好ましくは約30重量%までの本発明の非晶質、沈降シリカを含む。

【0017】標準的手順

本発明のシリカはそれらの物理的及び化学的特性によって定義される。これらの特性に対して使用される標準的試験方法は以下の通りである。

【0018】i)表面積：表面積は、ブルナウア(Brunauer)、エメット(Emmett)、及びテラー(Teller)の標準的窒素吸着法(BET法)を使用し、イタリアのカルロ・エルバ・カンパニー(Carlo Erba company)から供給されたソーブティー(Sorpty)1750装置によるシングルポイント法を用いて決定する。サンプルは測定の前に真空下270℃で1時間脱ガスした。

【0019】ii)油吸収：油吸着は、ASTMスパチュラ練り合せ法(spatula rubout method)(American Society of Test Material、基準D,281)によって決定する。

【0020】この試験は、スパチュラを使用して滑らかな表面上で、スパチュラで切ったとき割れたり分離したりしない固いパテ状のペーストが形成するまで練り合せることによる亜麻仁油とシリカの混合の原理に基づく。

40 使用した油の体積を以下の式に入れる：

油吸収=(油吸収cm³×100)/(シリカサンプルの重量g)=cm³油/100gシリカ。

【0021】iii)重量平均粒度：シリカの重量平均粒度は、マルバーン・マスターサイザー(Malvern Mastersizer)により45nmの経路長のレンズを使用して測定する。ウォースターシャー(Worcestershire)、マルバーン(Malvern)のマルバーン・インストルメンツ(Malvern Instruments)によって製造されたこの装置は、低出力He/Neレーザーを使用し、ブラウンホーファー回折の原理を利用する。測定の前に、サンプルを水中で超音波を使用し

て7分間分散させ水性懸濁液を形成した。マルバーン・マスターサイザーはシリカの重量粒度分布を測定する。この装置によって得られたデータから、重量平均粒度 (d_w)、10百分位数(percentile) (d_{10})、及び90百分位数 (d_{90}) が容易に得られる。

【0022】iv) プラスチック磨耗値(PAV) : この試験は、ソルビトール/グリセロール混合物中のシリカの懸濁液と接触したパースペックス(Perspex) 板を歯ブラシのヘッドでブラッシングすることに基づく。通常スラリーの組成は以下の通りである :

シリカ	2.5 g
グリセロール	10.0 g
ソルビトールシラップ	23.0 g

* シラップは70%のソルビトールと30%の水を含む。

【0023】全成分を秤量してビーカーに入れ、簡単な攪拌機を使用して1500 rpmで2分間分散させる。インペリアル・ケミカル・インダストリーズ (Imperial Chemical Industries) PLCによってコード(code) 000の品名で提供されている標準透明パースペックスの 110 mm × 55 mm × 3 mm のシートを試験に使用する。

【0024】ミッドエセックス、ハンプトンヒル、ウェリントンロードのリサーチ・イクイップメント・リミテ

* ッド(Research Equipment Limited)製のウェット・ペイント・スクラブ・テスター(Wet Paint Scrub Tester)を改良したものを使用して、試験を行う。この改良はホルダーを変えてペイントブラシの代わりに歯ブラシをえるようにしたものである。さらに、ブラシをパースペックス板に押し付けるために、14オンス (396.89 g) の重りをブラシにつける。

【0025】45° プラスベック(Plapec)測光ヘッド検出器と標準 (50%光沢度) 反射板を使用して検流計を校正する。検流計の読みをこれらの条件下で50の値に調節する。パースペックスの新しい板の読みを同じ反射配列を使用して行う。

【0026】パースペックスの新しい板のその後ホルダーに取り付ける。分散シリカの 2 cm³ (ブラッシングのストロークを完全に潤滑するのに十分な量) を板の上に置いて、ブラシヘッドの板の上に降ろす。機械のスイッチを入れ、板を加重ブラシヘッドの 300回のストロークにさらす。板をホルダーからはずし、全ての懸濁液を洗い落とす。それを乾燥させ、その光沢度を再測定する。磨耗値は磨耗前の値と磨耗後の値の差である。

【0027】この試験方法を公知の研磨剤に適用すると、以下の結果が得られる :

プラスチック磨耗値

炭酸カルシウム (15ミクロン)	32
英国特許 1264292の方法で調製された シリカセロゲル (10ミクロン)	25
アルミナ三水和物 [ギブサイト(Gibbsite)] (15ミクロン)	16
ピロ燐酸カルシウム (10ミクロン)	14
燐酸二カルシウム二水和物 (15ミクロン)	7

【0028】v) 電解質濃度 : シリカを熱水抽出し、その後硫酸バリウムとして析出させることによって、硫酸塩を重量分析的に測定する。塩素は、シリカを熱水抽出し、その後指示薬としてクロム酸カリウムを使用する標準的な硝酸銀溶液による滴定 [モア (Mohr) の方法] によって測定する。

【0029】vi) 105 °Cでの水分損失 : 105 °Cの電気炉中で重量が一定になるまで乾燥した時のシリカの重量損失によって、水分損失を決定する。

【0030】vii) 1000 °Cでの強熱減量 : 1000°Cの炉内で重量が一定になるまで強熱した時のシリカの重量損失によって、強熱減量を決定する。

【0031】viii) pH : この測定は、沸騰脱イオン水 (CO₂ を含まない) 中のシリカの 5 %w/w の懸濁液について行う。

【0032】ix) 1000°Cで焼成後の結晶形態 : シリカのサンプルを電気マuffle炉中で1100°Cで1時間焼成する。処理したサンプルを冷却させ、存在する結晶構造をX線ディフラクトメーターから得られるトレースから同定する。

【0033】x) 水銀注入容積 : 水銀注入容積をマイクロ

30 メトリックス・オートポア(Micrometrics Autopore)922 0水銀多孔度計を使用する標準的水銀注入法によって測定する (cm³ / g単位で)。細孔直径はウォッシュバーン(Washburn)の式から水銀に対する 485ダイン/cmの表面張力と 140° の接触角の値を使用して計算する。

【0034】測定の前に、サンプルを室温で水銀50ミクロンの圧力まで脱ガスする。記録される水銀注入容積は計算細孔直径0.05乃至 1.0ミクロンの範囲にわたって起こるものであり、そのときこれは水銀注入曲線からシリカの真の粒子内多孔度、即ち、粒子内部の気孔の多孔度を表すことが分かる。

【0035】実施例1~5及び7はこれに基づいて測定した。6に関する注入曲線を調べたところ、0.05乃至 0.2ミクロンの計算細孔直径範囲にわたって記録された注入容積が粒子内多孔度の真の測定値として適切であることが判明した。

【0036】xi) シリカの見掛けの屈折率 (R1) / 透過率 : シリカのサンプルをある範囲のソルビトールシラップ (70%ソルビトール) / 水混合物中に分散させる。脱気後、通常1時間、分散体の透過率を分光光度計を使用して 589 nm で測定する。水はブランク

として使用する。各分散体の屈折率もアッペ屈折計を使用して測定する。

【0037】屈折率に対してプロットされた透過率のグラフは、測定されるべき70%を越える透過率を示す屈折率の範囲を与える。サンプルの最高透過率とこれが得られるシリカの見掛けの屈折率もこのグラフから見積もることができる。

【0038】xii)平均細孔直径(MPD)：このパラメータは表面積と細孔容積とに関連し、円柱モデルを使用すると、以下の式：

$$MPD(nm) = (\text{細孔容積}(cm^3/g) \times 4000) / \text{表面積}(m^2/g)$$

によりシリカ生成物に対して計算される。

【0039】細孔容積は(x)で定義した水銀注入容積である。

【0040】xiii)放射性歯質磨耗試験(Radioactive Dentine Abrasion)(RDA)：この方法は、アメリカン・デンタル・アソシエーション(American Dental Association) [ジャーナル・オブ・デンタル・リサーチ(Journal of Dental Research)、55、(4) 563、1976] によって推奨されている練り歯磨き磨耗度の評価方法に従う。この方法においては、抜かれた人間の歯に中性子束を照射し、標準的ブラッシング方法を施す。歯の根中の歯質から除去された放射性³²Pが、練り歯磨き試験の磨耗の指数として使用される。カルボキシメチルセルロースナトリウムの0.5%水溶液50cm³中に10gのピロ磷酸カルシウム10gを含む参照スラリーも測定し、この混合物のRDAを任意に100とする。試験される沈降シリカを磷酸塩と同じ濃度の懸濁液として調製し、同じブラッシング方法を施す。

【0041】xiv)ヘリウム比重びん法による骨組密度：シリカサンプルの骨組密度(skeletal density)をマイクロメトリクス・アキュピック(Micrometrics Accupyc) 1330 比重びんを使用して測定する。サンプルの測定の前に装置をヘリウムで校正する。十分な測定回数(通常3回)を行って装置内のチャンバー(chamber)容積と"デッドスペース"の正確な計算を可能にする。サンプルの測定は校正の手順の繰り返しであるが、分析の前にまずサンプルを120℃で2時間乾燥する。比重びんの校正空容積は既に決定されている。個々の分析に対し、重量を測定したサンプルをチャンバー内に入れると、測定は自動的に行われる。

【0042】

【実施例】沈降シリカの製造例をここで示すが、これらは説明のためのものであり、本発明を限定するためのものではない。

【0043】実施例1～7

加熱攪拌反応容器を珪酸塩/酸反応に使用した。

【0044】混合は、珪酸塩と硫酸の反応において重要な要素である。従って、ケミニャー・インク (Cheminec

r Inc.)、Chem. Eng. 26、1976年4月、102～110頁に記載されている確定した仕様を使用してじゃま板付加熱攪拌反応容器を設計した。クービンの設計は混合の形態に対して選択的なものであるが、最小の剪断力で最大の混合効率が確実に得られるように、6枚羽根30°ピッチ羽根付装置を選択した。必要な場合には、反応容器の内容物を、珪酸塩と硫酸の同時添加の間中、又は実施例7の場合には酸Iの添加の間中、四角穴高剪断スクリーンを含む外部高剪断混合器[シルバーソン(Silverson)]を通して循環させることによって、剪断を反応混合物に供給した。エネルギー入力は、製造業者によって特定されているように、必要な体積流れと循環回数にふさわしいものである。

【0045】この方法において使用された溶液は以下の通りである：

- i) 3.2乃至3.4：1のSiO₂：Na₂O比率を有する珪酸ナトリウム溶液、
- ii) 1.11 (16.1%w/w 溶液) 乃至1.15 (21.4%w/w 溶液) の比重を有する硫酸溶液、
- iii) 各実施例で定義した電解質溶液。

【0046】本発明の沈降シリカの製造においては以下の手順を採用した。反応体の濃度及び体積の値、及び反応温度を第1表に示す。

【0047】(A) リットルの水を(B) リットルの電解質溶液及び(C) リットルの珪酸ナトリウム溶液とともに容器に入れた。この混合物を攪拌し、(E)℃まで加熱した。

【0048】同時に添加する手順(実施例1～6が含まれる)に関しては、珪酸ナトリウム溶液(D) リットルと硫酸溶液(F) リットルを、温度を(E)℃に維持しつつ攪拌しながら(必要であれば剪断をくわえながら)、約(G)分の期間にわたって、同時に添加した。珪酸塩溶液と酸溶液の流量を添加の間中均一にして、容器において一定のpH値が、約8.5乃至約10.5の範囲内で、確実に維持されるようにした。

【0049】実施例7の場合、全ての珪酸塩を反応の開始時から存在させ、pH 10.5を与えるのに十分な量の硫酸を(G)分の期間にわたって添加した。

【0050】実施例6の場合、スラリーをその後(E)℃で(H)分間熟成させた。

【0051】全ての実施例において、攪拌を続けながら(しかし、シルバーソン剪断は使用せず)、硫酸溶液(I)を(K)分の期間にわたって添加して、スラリーのpHを2.5乃至5.0の範囲まで低下させた。この酸の添加(II)中、温度を(E)℃で維持した。

【0052】実施例1、4、及び5においては、この酸の添加(II)工程中、pH5において(J)分間の熱水熟成を、温度を98℃まで上げて行った。熟成に続く酸(II)の添加はこの高い温度で開始したが、熱はさらに加えなかった。これらの実施例においては、pHを2.5乃至4.0の

範囲まで下げてエージングプロセスを止めた。

【0053】得られたスラリーをその後濾過し、水で洗浄して、過剰の電解質を除去した。典型的には、練り歯磨きの用途に対しては、電解質は乾燥重量に基づいて、2%未満である。洗浄後、各実施例の濾過ケーキをフラッシュ乾燥して、構造が維持されるようにシリカから水を急速に除去し、所望の粒度範囲まで微粉砕した。

【0054】得られた沈降シリカは、第2表に示す乾燥*

透明ゲル練り歯磨き

ソルボシル(Sorbosil) TC 15	
本発明のシリカ	
カルボキシメチルセルロースナトリウム	
ソルビトール、70%非結晶性	
ポリエチレングリコール 1500	
ラウリル硫酸ナトリウム	
モノフルオロリン酸ナトリウム	
風味剤	
サッカリン	
着色剤、青、CI42090	
水及び微量成分	
特性—初期密度 g/cm^3 (25°C)	

【0057】ソルボシル TC 15は、イギリス、ウェリントンのクロスフィールド・ケミカル(Crosfield Chemicals)から入手できる濃縮(thickening)シリカである。

【0058】実施例9

欧州特許 0143848の実施例1及び2と欧州特許 0139754の実施例1、2及び3を繰り返した。欧州特許 0143848(大表面積シリカ)に関し、実施例1はスケールダウンされなければならないプラントバッチ規模であったが、実施例2は実験室規模の調製であり、十分なサンプルプロセスを得るために、バッチサイズを2倍にした。この特許中において重要であると指摘されている全てのプロ

* 重量に基づいて表された特性を有していた。

【0055】実施例8

実施例1〜7に記載したようにして製造された非晶質シリカは、それらが配合された透明練り歯磨き中において満足のいく洗浄特性を示した。これらの練り歯磨きは安定性と使用に関し、商業的に適する特性を有していた。本発明のシリカを使用する典型的組成を以下に示す。

【0056】

重量%

10.0
6.0
0.7
61.1
5.0
1.5
0.8
1.0
0.2
0.015
100まで
1.37

セス上の変数に従った。小表面積シリカ(欧州特許 0139754)からの実施例は、この特許の教示に従って繰り返した。

【0059】第3表は、この引例の実施例の繰り返しによるシリカの特性を本発明の実施例とともに示している。従来技術の製造された実施例の非晶質シリカは全て低いプラスチック磨耗値(10未満)と高い油吸収を示した。

【0060】

【表1】

[0061]

第 1 表

実施例番号	1	2	3	4	5	6	7
容器容積 (リットル)	64	64	64	64	64	300	64
水体積 (A) (リットル)	7.9	18.0	13.1	9.8	9.8	68.1	12.6
使用した電解質	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
電解質の濃度 (%w/w)	25	25	25	25	25	25	25
電解質の体積 (B) (リットル)	6.8	1.7	0.9	3.8	3.8	5.1	2.4
珪酸塩重量比率 SiO ₂ /Na ₂ O	3.22	3.30	3.29	3.25	3.22	3.28	3.26
珪酸ナトリウム中の SiO ₂ 濃度 (%w/w)	17.39	17.49	16.52	16.77	17.39	16.61	17.41
珪酸塩体積 (C) (リットル)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.61	10.4
珪酸塩体積 (D) (リットル)	9.5	14.2	11.4	11.2	10.7	60.3	0
酸濃度 (%w/w)	18.1	18.5	18.1	18.2	17.8	17.5	18.0
酸体積 (F) (リットル)	5.1	7.6	5.7	5.9	5.7	26.3	5.4
温度 (E) (°C)	50	80	98	50	50	98	98
酸 I 添加時間 (G) (分)	20	20	40	20	20	20	20
酸 II 添加時間 (H) (分)	10	10	10	10	5	10	10
熟成時間 (I) (分)	0	0	0	0	0	10	0
熟成時間 (J) (分)	40	0	0	40	40	0	0

[表2]

第 2 表

実施例番号	1	2	3	4	5	6	7
表面積 (m ² /g)	397	307	262	361	415	145	336
平均細孔直径 (nm)	2.9	6.0	6.9	3.1	3.0	8.2	9.6
プラスチック磨耗値	23	16	20	22	20	20	16
最大透過率 (%)	83	77	78	76	77	84	71
右の屈折率において	1.437	1.440	1.440	1.436	1.436	1.442	1.438
110℃で焼成後の形態 (*)	Ac	Ac	Ac	Ac	Ac	Ac	Ac
水銀注入容積 (cm ³ /g)	0.29	0.46	0.45	0.28	0.31	0.30	0.81
100℃での強熱損失 (%)	7.0	10.0	7.0	6.4	7.5	9.9	8.2
105℃での水分損失 (%)	0.7	5.1	2.8	1.6	2.6	3.5	3.2
pH	6.9	7.5	6.3	6.9	6.9	7.2	7.3
電解質濃度 SO ₄ ²⁻ (%)	0.08	0.05	0.11	0.10	0.06	0.11	0.05
電解質濃度 Cl ⁻ (%)	0.03	0.06	0.06	0.02	0.02	0.07	0.01
油吸収 (cm ³ /100g)	80	120	110	75	80	125	110
粒度分布 (ミクロン)							
10百分位数	3.2	3.3	3.5	3.2	3.2	2.8	2.7
50百分位数	7.7	7.8	7.2	7.1	7.9	8.3	11.5
90百分位数	12.1	12.0	12.5	11.9	15.4	19.0	18.0
20ミクロンより大の粒子 (%)	<1.0	7.0	2.0	2.0	6.7	8.4	9.0
25ミクロンより大の粒子 (%)	<0.1	<2.0	<1.0	<0.1	3.7	4.4	4.6
ヘリウム密度 (g/cm ³)	2.0764	2.0346	2.0836	2.0943	2.0852	2.1493	2.0448

(*) Acはアルファクリストバルを示す。

第 3 表

実施例	BET表面積 (m^2/g)	油吸収 (cm^3/g)	見掛けの 屈折率	重量平均粒度 (μm)	プラスチック 摩耗値	1100°Cで焼成 後の X線相
欧州特許0143848 実施例 1	374	170	1.459	15.0	6	非晶質
欧州特許0143848 実施例 2	476	200	1.457	16.0	3	非晶質
欧州特許0139754 実施例 1	24	160	1.438	16.0	8	非晶質
欧州特許0139754 実施例 2	22	175	1.448	16.6	6	非晶質
欧州特許0139754 実施例 3	47	185	1.437	16.4	3	非晶質
本発明の実施例 3	262	110	1.440	7.2	20	α -クリストバール石型
本発明の実施例 6	145	125	1.442	8.3	20	α -クリストバール石型

フロントページの続き

(72)発明者 ビーター・ウィリアム・スタニア
 英国、シーグブリュー11・9イーエス、チ
 ェシャー、サンドバック、エルワース、グ
 ランジ・ウェイ 66